

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 07-111224

(43) Date of publication of application : 25.04.1995

(51)Int.Cl. H01G 4/12  
H01G 4/30

(21) Application number : 05-254492

(71)Applicant : MURATA MFG CO LTD

(22) Date of filing : 12.10.1993

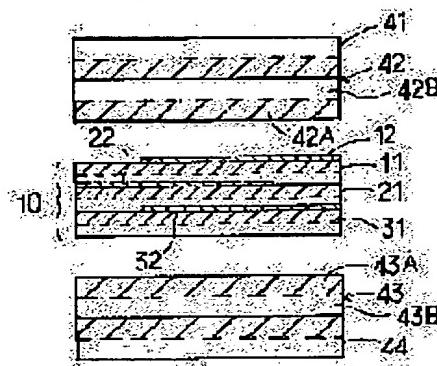
(72)Inventor : EKOU YUUJI  
TAKAGI GIICHI  
MORIMOTO MASASHI  
YONEDA YASUNOBU

**(54) MANUFACTURE OF MULTILAYER CERAMIC ELECTRONIC PART**

**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To provide the manufacture of a multilayer ceramic electronic part where the delamination is hard to occur at the interface between an element section, where a plurality of inner electrodes lie one upon another through ceramic layers, and ceramic layers arranged above and below the element section.

**CONSTITUTION:** This manufacture is equipped with a process of stacking second ceramic green sheets 42 and 43 above and below an element section 10 so that the sides to contact with the element section 10 may be the sides of first layers 42A and 43A where the rates of ceramic powder contents are relatively high and the rates of organic binder contents are high, when stacking second green sheets 41-44 above and below the element section 10, where a plurality of inner electrode patterns 12, 22, and 32 are stacked together with first ceramic green sheets 11, 21, and 31.



## **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 21.08.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3047706

[Date of registration] 24.03.2000

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision]

[decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-111224

(43) 公開日 平成7年(1995)4月25日

(51) Int. C1.<sup>6</sup> 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所  
H 0 1 G 4/12 3 6 4  
4/30 3 0 1 E 9174-5 E

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全6頁)

(21) 出願番号 特願平5-254492

(22) 出願日 平成5年(1993)10月12日

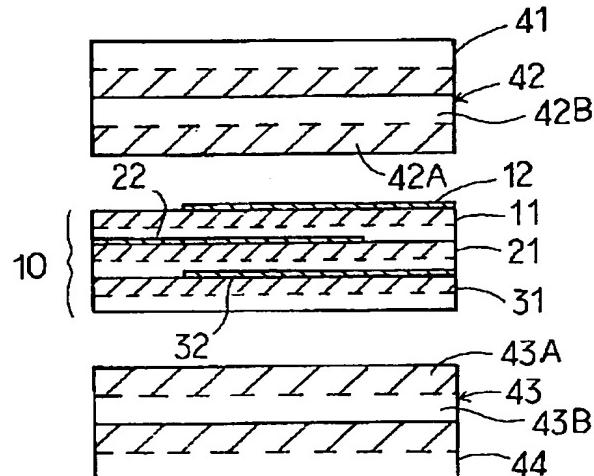
(71) 出願人 000006231  
株式会社村田製作所  
京都府長岡市天神二丁目26番10号  
(72) 発明者 江向 雄治  
京都府長岡市天神二丁目26番10号 株式  
会社村田製作所内  
(72) 発明者 高木 義一  
京都府長岡市天神二丁目26番10号 株式  
会社村田製作所内  
(72) 発明者 森本 正士  
京都府長岡市天神二丁目26番10号 株式  
会社村田製作所内  
(74) 代理人 弁理士 宮▼崎▲ 主税 (外1名)  
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】積層セラミック電子部品の製造方法

(57) 【要約】

【目的】複数の内部電極がセラミック層を介して重なり合っている素子部分と、該素子部分の上下に配置されたセラミック層との界面におけるデラミネーションの発生が生じ難い積層セラミック電子部品の製造方法を提供する。

【構成】複数の内部電極パターン12, 22, 32が第1のセラミックグリーンシート11, 21, 31とともに積層されている素子部分10の上下に、第2のセラミックグリーンシート41～44を積層するにあたり、素子部分10に接触される側が、相対的にセラミック粉末含有割合が低く、かつ有機バインダ含有割合が高い第1の層42A, 43A側となるようにして、第2のセラミックグリーンシート42, 43を素子部分10の上面及び下面に積層する工程を備える、積層セラミック電子部品の製造方法。



**【特許請求の範囲】**

**【請求項1】** 複数の内部電極がセラミック層を介して重なり合っている焼結体を用いた積層セラミック電子部品の製造方法であって、

内部電極パターンが一方主面に形成された第1のセラミックグリーンシートを積層し、内部電極パターンがセラミックグリーンシート層を介して積層されている素子部分を得る工程と、

一方主面側の層が他方主面側の層に比べて、セラミック粉末含有割合が相対的に高く、かつ有機バインダ含有割合が相対的に低い第2のセラミックグリーンシートを、前記他方主面側を前記素子部分に接触される側として、前記素子部分の上下に第2のセラミックグリーンシートを積層する工程とを備える、積層セラミック電子部品の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

**【産業上の利用分野】** 本発明は、積層コンデンサのような積層セラミック電子部品の製造方法に関し、特に、複数枚のセラミックグリーンシートを積層して積層体生チップを得る工程が改良された積層セラミック電子部品の製造方法に関する。

**【0002】**

**【従来の技術】** 積層コンデンサを例にとり、従来の積層セラミック電子部品の製造方法の一例を説明する。

**【0003】** 積層コンデンサの製造に際しては、先ず、セラミックグリーンシートを準備する。通常セラミックグリーンシートは、ポリプロピレンなどの支持フィルム上にセラミックスラリー膜を形成し、乾燥後剥離して形成したり、セラミックスラリーをドクターブレード法によって盤上にて成膜し、乾燥後剥離して形成したりされる。そして、このセラミックグリーンシート上に内部電極パターンを形成した後、これを複数枚積み重ねて素子部分を構成する。さらに上記素子部分の上下に、内部電極パターンが形成されていない外層用セラミックグリーンシートを適宜の枚数積層し、プレスして積層体生チップを得る。かかる後、得られた積層体生チップを焼成して焼結体を得、焼結体の端面に外部電極を形成して積層コンデンサを得る。

**【0004】** ところが、このようにして積層コンデンサを製造する場合、特に積層体生チップを製造する場合、セラミックグリーンシートの成形、内部電極パターンの形成、及びセラミックグリーンシートの積み重ねの各工程が連続して実施されることが多い。その結果として、積層体生チップにおける各セラミックグリーンシートの表裏方向が全て一定方向となることがある。この場合、セラミックグリーンシートの表裏方向とは、グリーンシートを支持フィルムや盤上に成膜、乾燥した際に空気中に曝されている面を仮に表面、支持フィルムや盤上に当接されている面側を裏面とした場合の方向をいう。ま

た、全てのセラミックグリーンシートが表裏が同じ方向のまま積み重ねられないまでも、素子部分あるいは外層用セラミックグリーンシートのそれぞれは、表裏が同じ方向のまま積み重ねられることになる。

**【0005】**

**【発明が解決しようとする課題】** しかしながら、上記のような積層工程により得られた積層体生チップを焼成して得られた焼結体では、焼成後にデラミネーションと称されている層間剥がれ現象が生じがちであった。特に、

- 10 上記素子部分と外層用セラミックグリーンシートとの層間においてデラミネーションが発生し易かった。これは、積層体生チップの焼成時に、素子部分のバインダ等の燃焼により発生したガスが外層用セラミックグリーンシートとの境界部に留まり、焼散されないためと考えられる。

**【0006】** 本発明の目的は、上記素子部分と上下の外層用セラミック層との間の界面におけるデラミネーションが生じ難い積層セラミック電子部品を得ることを可能とする製造方法を提供することにある。

**【0007】**

**【課題を解決するための手段】** 本発明は、複数の内部電極がセラミック層を介して重なり合っている焼結体を用いた積層セラミック電子部品の製造方法であって、内部電極パターンが一方主面に形成された第1のセラミックグリーンシートを積層し、内部電極パターンがセラミックグリーンシート層を介して積層されている素子部分を得る工程と、一方主面側の層が他方主面側の層に比べて、セラミック粉末含有割合が相対的に高く、かつ有機バインダ含有割合が相対的に低い第2のセラミックグリーンシートを、前記他方主面側を前記素子部分に接触される側として、前記素子部分の上下に第2のセラミックグリーンシートを積層する工程とを備える、積層セラミック電子部品の製造方法である。

**【0008】**

**【作用】** 本発明者は、上記素子部分と素子部分の上下のセラミック層との間の界面におけるデラミネーションの発生原因を検討した結果、セラミックグリーンシートの一方主面側の層と他方主面側の層とにおいてセラミック粉末及びバインダーの含有割合が変化しているためにデラミネーションが発生していることを見出し、本発明を成すに至った。これを、図1、図2及び図3を参照して説明する。

- 40 **【0009】** 図1は、セラミックグリーンシートを示す模式的側面図である。このセラミックグリーンシート1は、図示しない支持フィルムに支持されてシート供給体として用意されているものである。通常、支持フィルム上においてドクターブレード法等によりシート成形することにより、上記セラミックグリーンシート1が得られる。図1では、セラミックグリーンシート1の一方面150 aが上記支持フィルム(図示せず)に支持されている側

である。

【0010】この場合、主面1a側の第1の層1Aでは、セラミックグリーンシート中のバインダー含有率が相対的に高く、セラミック粉末含有率が相対的に低くなっている。他方、空気中に露出している他方主面1b側の第2の層1Bでは、逆にバインダー含有率が低く、セラミック粉末含有率が高くなっていると考えられる。これは、セラミックグリーンシートを支持フィルム上において乾燥するに際し、有機溶剤等が上記主面1b側から蒸発していくため、第1の層1Aと、第2の層1Bとで、セラミック粉末及びバインダーの含有割合が異なることになるからである。

【0011】なお、セラミックグリーンシートを上記のように支持フィルム上で成形した場合に限らず、例えば成形ステージ上でドクターブレード法などによりセラミックグリーンシートを成形した場合においても、得られたセラミックグリーンシートでは積層ステージに接触している側の層と、空気中に露出されている側の層とで、同様にセラミック粉末及びバインダの含有割合が変化している。すなわち、通常のシート成形法により得られる何れのセラミックグリーンシートにおいても、成形に際して支持されている側の層と、空気中に露出されている側の層との間で、セラミック粉末含有割合及び有機バインダ含有割合が上記のように変化しているのが実情である。

【0012】また、本願発明者は、上記第1の層1Aでは、セラミック粉末含有率が相対的に低くなっているため、焼成前の密着性が高く、かつ焼成に際しセラミック粉末間のポアが比較的多く形成され、該ポアを経由してバインダや溶剤等が抜け易く、従って、第1の層1A側は隣接するセラミックグリーンシートに強固に結合されるのに対し、第2の層1Bでは、セラミック粉末含有率が高いため、焼成に際して形成されるポアが少なく、従ってバインダや溶剤の抜けが悪く、重ねられているセラミックグリーンシートに対する密着性が低下することを見出した。

【0013】ところが、従来の積層方法では、上記のようなセラミックグリーンシート1の厚み方向における組成の変動を考慮することなく、セラミックグリーンシートを積層して積層体を得ていた。

【0014】例えば図2に示す積層方法では、支持フィルムに支持されたセラミックグリーンシートを、支持フィルム側とは反対側の主面から積層しつつ支持フィルムを剥離して積層していた。従って、素子部分10では、支持フィルム上に内部電極を形成し、かかる後セラミックグリーンシートを成形してなる第1のシート供給体から、セラミックグリーンシート11, 21, 31を内部電極パターン12, 22, 32とともに剥離して積層して素子部分10が構成されている。そして、素子部分10の上下に、より厚みの厚いセラミックグリーンシート

41, 42, 43, 44が、同じく支持フィルムに支持されている側を上面として積層し、積層体生チップが得られている。

【0015】他方、図3に示す従来の積層方法では、上記とは逆に、セラミックグリーンシート11～31及び41～44を、支持フィルムに支持されている側を下面として積層していた。

【0016】その結果、図2に示す積層方法では、図示の矢印Aで示す部分においては、セラミックグリーンシート42の第2の層42Bが、内部電極パターン12と重ねられる。従って、この部分では、セラミック粉末含有割合が相対的に高く、有機バインダ含有割合が相対的に低い第2の層42Bが内部電極パターン12、すなわち素子部分10と密着されることになる。従って、第2の層42Bにおけるバインダや溶剤の抜けが十分でないため、焼成後のデラミネーションの原因となることが確かめられた。

【0017】同様に、図3に示す積層方法においても、矢印Aで示す部分においては、素子部分10に対して、厚みの厚いセラミックグリーンシート43の第2の層43Bが接触されるが、この第2の層43Bにおいて、セラミック粉末含有割合が相対的に高いため、同様に、焼成前において素子部分10とセラミックグリーンシート43との間の界面における密着性が十分でなかった。さらに、図2に示す積層方法の場合と同様に、矢印Aで示す部分において焼結後にデラミネーションが発生し易いことも確かめられた。

【0018】また、図2及び図3に示した積層方法では、素子部分10を構成しているセラミックグリーンシート11, 21, 31は、例えば積層コンデンサでは、その厚みは比較的薄く、他方、セラミックグリーンシート41～44は、その肉厚がかなり厚くされている。従って、セラミックグリーンシート中に含まれているバインダや溶剤や内部電極パターン中に含まれている溶剤等は、厚みの薄いセラミックグリーンシート11, 21, 31中に比べて、セラミックグリーンシート41～44では、より一層抜けにくかった。

【0019】すなわち、前述したように、図2及び図3において第2の層42B, 43Bは、セラミック粉末含有割合が高いためバインダや溶剤の抜けが悪い層であったが、この場合、セラミックグリーンシート42, 43の厚みが上記のようにかなり厚いため、より一層バインダや溶剤が該第2の層42B, 43Bにトラップされ易く、従って焼成後のデラミネーションが発生し易いことが認められた。本発明では、上記のように、セラミックグリーンシートの成形に際して支持されている側の第1の層と、空気中に露出されている側の第2の層とで、セラミック粉末含有割合及びバインダ含有割合が異なることが避けられないことに着目し、素子部分に積層される

50 第2のセラミックグリーンシートを積層するに際し、第

2のセラミックグリーンシートをセラミック粉末含有割合の低い第2の層側から積層することにより、上記バインダや溶剤の抜け性を高め、素子部分と第2のセラミックグリーンシートとの密着性を高め、かつデラミネーションの発生を防止したことに特徴を有する。

#### 【0020】

【発明の効果】従って、本発明によれば、素子部分に積層される第2のセラミックグリーンシートが、セラミック粉末含有割合が相対的に低く、かつ有機バインダ含有割合が相対的に高い層を素子部分の上下に接触するよう、第2のセラミックグリーンシートが素子部分の上下に積層される。第2のセラミックグリーンシートのセラミック粉末含有割合が相対的に低く、かつ有機バインダ含有割合が相対的に高い層では、有機バインダや溶剤が抜け易く、従って、上記第2のセラミックグリーンシートは素子部分に対して十分な強度で密着される。その結果、素子部分と第2のセラミックグリーンシートとの間の密着性が高められ、素子部分と上下のセラミック層との間の界面における焼成後のデラミネーションの発生を効果的に防止することができ、積層セラミック電子部品の不良品率を低減することができる。

#### 【0021】

【実施例の説明】以下、図面を参照しつつ実施例を説明することにより、本発明を明らかにする。

【0022】前述したように、図1に示したセラミックグリーンシート1では、支持フィルムに積層されている第1の層1Aにおいてバインダー含有割合が相対的に高く、セラミック粉末含有割合が低くされており、空気中に露出されている第2の層1B側において、バインダー含有割合が相対的に低く、セラミック粉末含有割合が高くなっている。この事実を基に、図4及び図5に示す第1、第2の実施例では、第2のセラミックグリーンシートが支持フィルムに支持されている側から素子部分に積層される。

【0023】まず、第1の実施例では、内部電極パターン12、22、32が導電ペーストを印刷することにより一方主面上に形成された第1のセラミックグリーンシート11、21、31を積層し、素子部分10を得る。この場合、各セラミックグリーンシート11、21、31は、図示しない支持フィルム上において、内部電極パターン12、22、32を形成した後セラミックグリーンシートを成形することにより構成された第1のシート供給体から支持フィルム側を上面として支持フィルムを剥離しつつ積層することにより行われている。

【0024】さらに、上記素子部分10を得た後、第2のセラミックグリーンシート41～44が素子部分10の上下に積層される。この場合、第2のセラミックグリーンシート41～44としては、第1のセラミックグリーンシート11、21、31に比べてかなり厚みの厚いセラミックグリーンシートが用いられる。また、第2の

セラミックグリーンシート41～44も、支持フィルム上に形成されていたものである。

【0025】セラミックグリーンシート42、43は、支持フィルムに支持されている側の第1の層42A、43Aが素子部分10の上下に接触するように積層されている。この場合、セラミックグリーンシート42を代表して説明すると、セラミックグリーンシート42では、第1の層42Aは、バインダーを相対的に高い割合で含有しており、他方、第2の層42Bでは、バインダー含有割合が相対的に低く、セラミック粉末含有割合が相対的に高くされている。従って、セラミックグリーンシート42は、内部電極パターン12の上面に第1の層42A側から積層されるので、積層体生チップを得た後に厚み方向に加圧することにより、内部電極パターン12に対して強固に密着され得る。

【0026】同様に、セラミックグリーンシート43についても、第1の層43A側から素子部分10の下面に積層されるため、やはり素子部分10に対して強固に密着され得る。

【0027】さらに、上記のようにして得られた積層体生チップを焼成して得られた焼結体では、焼成に際し、第1の層42A、43Aにおいてバインダや溶剤が効率良く抜けるため、素子部分10と上下のセラミックグリーンシート42、43との間の界面におけるデラミネーションの発生も生じ難い。

【0028】図5は、第2の実施例を説明するための断面図である。第2の実施例では、素子部分10において、第1のセラミックグリーンシート11、21、31が、それぞれ、支持フィルムに支持されている側を下方側として積層されている。すなわち、第2の実施例で用いられる第1のシート供給体では、支持フィルム上に積層されている側を下面側として各セラミックグリーンシート11、21、31が積層されて素子部分10が構成されている。その他の点については、第1の実施例と同様である。

【0029】第2の実施例においても、素子部分10の上面側の内部電極パターン12に対しては、第2のセラミックグリーンシート42の第1の層42Aが密着されるため、素子部分10の上面と第2のセラミックグリーンシート42との密着性は十分な大きさとされ得る。

【0030】同様に、素子部分10の下面側においても、第2のセラミックグリーンシート43が、第1の層43A側から積層されているため、やはり素子部分10と第2のセラミックグリーンシート43との密着性が十分に高められる。さらに、第1の実施例の場合と同様に、焼成に際し、第1の層42A、43Aにおいてバインダや溶剤が容易に除去されるため、素子部分10と上下のセラミック層との界面におけるデラミネーションを効果的に抑制することができる。

【0031】次に、具体的な実験例につき説明する。セラミック粉末57重量部、水33重量部、有機バインダー7重量部及び分散剤3重量部を配合してセラミックスラリーを得た。しかる後、合成樹脂フィルムよりなる支持フィルム上において、内部電極パターンを形成するために導電ペーストを印刷した後、該導電ペーストよりなる内部電極パターン上に上記セラミックスラリーを用いて厚み20μmの第1のセラミックグリーンシートを成形し、第1のシート供給体を得た。

【0032】他方、別途用意した第2の支持フィルム上に、上記と同一組成のセラミックスラリーを用いて厚み80μmの第2のセラミックグリーンシートを成形し、第2のシート供給体を得た。

\* 【0033】上記のようにして用意した第1、第2のシート供給体を用い、図2に示した第1の従来例及び図3に示した第2の従来例、上記第1、第2の実施例の各方法に従って積層体生チップを得、得られた積層体生チップを4.0mm×2.0mmの平面形状を有するように切断し、個々の積層コンデンサ単位の積層体生チップを得た。得られた積層体生チップにおける素子部分と素子部分に接している上下のセラミック層との間の密着性を、上下に接している第2のセラミックグリーンシートの剥離強度を引っ張り試験機により測定することにより評価した。結果を下記の表1に示す。

## 【0034】

## 【表1】

積重ね法	図1	図2	図3	図4
剥離強度 [kg/mm <sup>2</sup> ]	6.3	6.5	8.5	8.4

【0035】表1から明らかなように、第1、第2の実施例では、第1、第2の従来例に比べて、第2のセラミックグリーンシートの素子部分からの剥離強度を著しく高め得ることがわかる。

【0036】また、上記のようにして用意した各積層体生チップ1000万個をそれぞれ焼成し、得られた焼結※

※体中の素子部分と、素子部分の上下のセラミック層との間のデラミネーションの発生率を調べた。結果を下記の表2に示す。

## 【0037】

## 【表2】

積重ね法	図1	図2	図3	図4
デラミネーション発生率 [ppm]	980	850	20	30

【0038】表2から明らかなように、デラミネーション発生率は、第1、第2の実施例の方法によれば、30ppm以下と非常に低くなることがわかる。なお、上記実施例では、第2のグリーンシートとして、素子部分を構成する第1のセラミックグリーンシートよりも厚みの厚いものを用いたが、本発明では、第2のセラミックグリーンシートの厚みはこれに限定されるものではない。すなわち、第1のセラミックグリーンシートと等しい厚み、あるいは第1のセラミックグリーンシートよりも薄い厚みのセラミックグリーンシートを第2のセラミックグリーンシートとして用いてもよい。

【0039】もっとも、上記実施例のように、より厚みの厚い第2のセラミックグリーンシートを用いた場合には、第2の層側においてバインダや溶剤の抜け性がより一層低下するため、本発明がより好適に用いられる。

【0040】また、上記実施例では、セラミックグリーンシートとして、支持フィルム上に成形されたセラミックグリーンシートを用いた場合につき説明したが、使用する第1、第2のセラミックグリーンシートは成形ステージ上などにおいて成形され、成形ステージ上から剥離されたものであってもよい。すなわち、前述したよう

30 に、何れの成形法を用いた場合においても、セラミックグリーンシートの成形に際して他の部材に支持されている側と空気で露出されている側とで、上記のようにセラミック粉末含有割合及び有機バインダー含有割合が厚み方向に変動するため、何れの方法により得られたセラミックグリーンシートであっても本発明に用いることができる。

【0041】なお、上記実施例では、積層コンデンサの製造方法について説明したが、本発明は積層コンデンサ以外の内部電極を有する積層セラミック電子部品の製造

40 方法一般に適用することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】セラミックグリーンシートを示す模式的側面図。

【図2】従来の積層方法の第1の例を示す模式的側面図。

【図3】従来の積層方法の第2の例を説明するための模式的側面図。

【図4】第1の実施例の積層方法を説明するための模式的側面図。

50 【図5】第2の実施例の積層方法を説明するための模式

的側面図。

【符号の説明】

10…素子部分

11, 21, 31…第1のセラミックグリーンシート

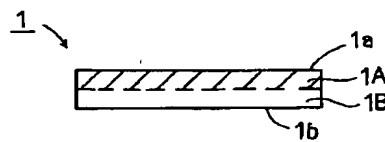
12, 22, 32…内部電極パターン

41, 42, 43, 44…第2のセラミックグリーンシート

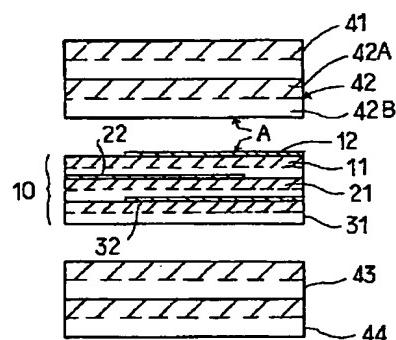
42A, 43A…第1の層（支持フィルム側の層）

42B, 43B…第2の層（空気中に露出されている側の層）

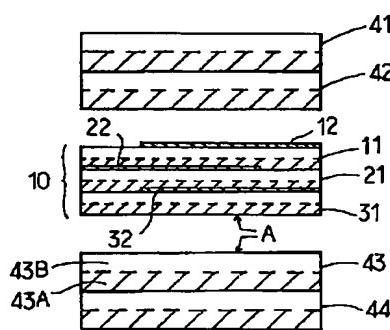
【図1】



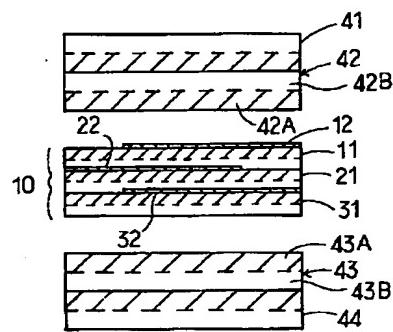
【図2】



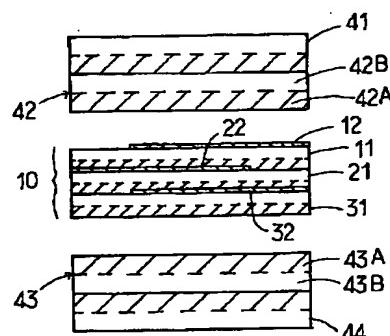
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 米田 康信

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式

会社村田製作所内